

Japanese Patent Laid-Open No. 57-129671

Laid-Open Date: August 11, 1982

Application No. 56-16267

Application Date: February 5, 1981

Inventor: Gilbert V. Levin

Applicant: Biospherics Incorporated

Title of the Invention: Sweetened Edible Formulation

Claim:

A process for the preparation of a sweetened edible formulation using a sweetening agent which is non-calorific and less susceptible to spoilage due to the growth of microorganisms, the process comprising the step of mixing a food stuff with an amount sufficient to sweeten said food stuff of an L-hexose monosaccharide selected from the group consisting of L-glucose, L-allose, L-fructose, L-gulose, L-galactose, L-altrose, L-idose, L-talose, L-tagatose and L-psicose as a sweetening agent.

<Summary> (lower left column of p. 352 in Japanese text)

These novel sweetening agents have no bitter and objectional aftertaste, and, further, since they have practically the same physical properties and appearance as the normal sugars used as sweetening agents, the problem of the use of carriers, and bulking agents to improve the appearance of foodstuffs prepared therefrom is negated.

The ability of the subject L-hexoses to function as sweetening agents is unique, in view of reports in the prior art as to their property of being non-sweet and having a salty taste.

Due to the fact that these L-hexose monosaccharides are either not metabolized by the body or they are metabolized to such a small

extent, they will have little or no effect upon the normal body functions. Consequently, these new sweetening agents may ideally be used in foodstuffs and other edible formulations designed for persons whose metabolizable carbohydrate intake must be restricted because of conditions such as diabetes mellitus or obesity.

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—129671

⑬ Int. Cl.<sup>3</sup>  
A 23 L 1/236

識別記号  
厅内整理番号

7236—4B

⑭ 公開 昭和57年(1982)8月11日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑮ 甘味をつけられた可食配合物

⑯ 特 願 昭56—16267

⑰ 出 願 昭56(1981)2月5日

⑱ 発明者 ギルバート・ヴィ・レヴィン  
アメリカ合衆国メリーランド州  
21403アンナポリス・ハーネス

・クリーク・ロード3180

⑲ 出願人 バイオスフェリックス・インコ  
ーポレーテッド  
アメリカ合衆国メリーランド州  
20852ロックビル・ワイアコ  
ンダ・ロード4928

⑳ 代 理 人 弁理士 中村稔 外4名

明細書

1. 発明の名称 甘味をつけられた可食配合物

2. 特許請求の範囲

熱量を有せず微生物の生育による汚染を受け難い甘味料の使用にもとづく甘味化された可食配合物の製造方法について、甘味料としてL-グルコース、L-アロース、L-フタクトース、L-グロース、L-ガラクトース、L-アルトロース、L-イドース、L-タロース、L-タガトース及びL-アシコースから成る群から選ばれるL-ヘキソースモノサツカライドの充分量と食料とを混合して該食料を甘くすることを特徴とする前記の方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は食品に関すると共に肥満の症状若しくは炭水化物代謝について身体の正常作用が損われているその他の症状の治療又は防止のために特に価値ある甘味料を含有する他の可食配合物にも関連するものである。

更に詳細には本発明は常用の糖にもとづく甘味料を使用する食品に類似する食品であつて食欲をそそる外観、組織及び風味のごとき諸性質をもつ食品の製造に関する。しかも本発明に従つて製造される食品及びその他の可食配合物は常用の糖にもとづく甘味料を用いて製造された食品に伴い勝ちな人(或場合での)に対する有害作用をもたない。即ち本発明はL-ヘキソースモノサツカライド含有の新規甘味料を用いる食品及びその他の可食配合物の甘味化に関するものである。該甘味料は甘味料として使用される天然糖類と物理的諸性質の点で類似するけれども常用の糖類とは反対に身体により同化されないか又はたとえ同化されてもその程度は僅かであるので常用の糖にもとづく

甘味料の正常でない同化により或る人々に及ぼす有害な影響を身体に与えることがないという点で独自である。

或種の炭水化物、特にローラルコース、及び或種のオリゴサツカライド、特にローラルコースへ転化するもの、例えばシユクロースは例えば糖尿病の症状及び炭水化物代謝に関するい臓の作用の傷害による同様の症状に罹患している患者について注意深く摂取制限され又は全く摂取制限されていることは周知である。肥満症を治療又は防止しつつある人々にも同様の事情が存在する。

従前技術において同化性炭水化物の摂取を制限すべき人々のための食品の甘味化の適切な手段の提供を目的とする数多くの提案がなされてきた。けれども従前諸方法はいくつかの点で決定的な欠陥をもつて理想的な無栄養甘味料とは考えられ得なかつた。例えば常用の合成甘味料たとえばサツカリン、サイクランメート及び混合物はこれらを用いて甘味化された食品を食べた後に苦味及びいとりべき後味を残す。同様にこれらの合成甘味

本発明による新規甘味料は苦味を有せざりるべき後味をもたないのみならず甘味料として常用される糖類と同様の物理的諸性質と外観とを実際上そなえているので甘味料を用いてつくられる食品の外観を改善するための担体及び増量剤の使用の問題を解消する。

従来技術の諸文献はレーキソースの性質としてこのものが甘味を有せず塩味をもつと報告していることにかんがみ本発明によるレーキソースの甘味料としての作用能は独創的である。

本発明によるレーキソースモノサツカライドは身体に同化されないか又は同化されても僅かな程度であるとの事実にもとづきレーキソースモノサツカライドは正常の身体作用に対し何らの影響を又は殆んど影響を与えない。従つて本発明による新規甘味料は例えば糖尿病又は肥満の症状の故に同化性炭水化物摂取を制限せねばならない人のための食品及びその他の可食配合物に理屈的に使用され得る。

本発明によるレーキソース甘味料の使用の他

料は高濃度の甘味性にもとづき著しく少量で使用されるので増量剤として多量の種々の担体を添加せねばならず或場合にはこれで常用の糊を置き換えたときに容積として大量となることがある。増量剤の使用は固体食品例えばパン、ケーキ、クッキー、ケーキアイシング(cake-icing)、固体及び半固体キャンディ並びにチューインガムの製造の場合に特に必要である。というのは常用の糖の容積を置換させるべき或種の増量剤を使用せずして健全で食感をそぞる外観をもつタイプの食品を製造することは実際面で不可能である。このことは合成甘味料にもとづく甘味を使用しない場合に起る。しかも種々の増量剤の使用においては常用糖の容積を置換させるのに最も有効な増量剤の大部分はこれを炭水化物に依存しておりこれらは身体に同化されるので幾分なりとも栄養価をもつといいう点で困難が生じる。

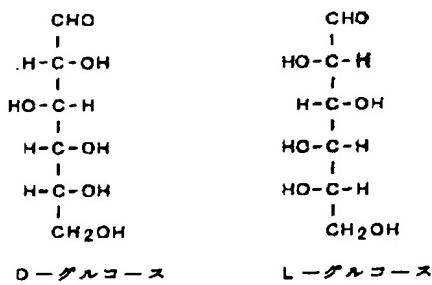
本発明に従い或種のレーキソースモノサツカライドを甘味料として使用すれば従前技術の甘味料における諸問題を解決にみちびく。

の著しい特徴的性様はこれらを甘味料として使用して造る配合物は常用のサツカライド甘味料を用いて造る配合物よりも各種微生物生育による損傷を受ける傾向が少ないとことである。例えばソフトドリンク工業における常用のサツカライド甘味剤を用いて造るシロップのような配合物の使用の際に起るひとつの大問題は細菌生育による分解である。本発明によるレーキソースサツカライド甘味料は各種微生物に対し全く又は殆んど無栄養であるので細菌生育、従つてそれによる該配合物の汚染は徹底的に被する。

本発明によるレーキソース甘味料の他の諸利点は熱量を有せず非発ガン性であると信ぜられることである。従つて減食者のための好適な糖代替物であつてサツカリン及びサイクランメートにおける発ガン問題の不利点を恐らくもたないであろう。

本明細書での用語レーキソースモノサツカライドは炭水化物化学者による標準用語の意味において用いられる。即ち例えば本発明に従う特に有効な甘味料の一例はローラルコースであつてこれ

は周知の甘味料ローグルコースの立体異性体である。ローグルコースの接頭語はロサノフ (Rosenoff) により修整され國際的に認容されたフィッシャ (Fischer) による命名系に従うヘキソース構造の配位を示すのに用いられる。このことは下記構造式：



を参照して更に例示される。

上式から理解されるとおり上記 2 種化合物は互いに鏡像をなす。接頭字 D- 及び L- は D- 及び L- と混同されてはならない。D- 及び L- は旋光の方向を示すもの即ち d (dextro-) 又は L (levo-) として用いられる。のことについては下文にお

いて充分に説明される。

当該周知のごとくヘキソースという用語は六炭糖類又はモノサツカライドを包括し、該糖においてカルボニル基はアルデヒド型 (アルドース) であるか又はケト型 (ケトース) であつてモノサツカライドは単純糖 (simple sugar) 又は非結合糖 (uncombined sugar) として引用される。これらのアルドース又はアルドヘキソースの例は L-タロース、L-ガラクトース及びL-アロース (L-allose) であつてケトース又はケトヘキソースの代表例はL-タガトース (L-talatose) 及びL-ブシコースである。

下記の諸例は発明者により企図されている本発明の実施の最も良の態様を開示するものであつて本発明の製品と方法とのより良き理解に資するであろう。

#### 例 1 (L-グルコース)

$\beta$ -D-アルビノース ( $\beta$ -L-ribonose) (50g) とニトロメタン (180ml) との無水メタノール (100ml) 混液を無水メタノール (350ml) 中 10.5 分の溶液と共に 1L 容三頭フラスコ中で加熱した。反応混合物を還元から保護しながら還流させ 18 ~ 20 時間攪拌した。得られたナトリウム  $\text{OCl}$ -ニトロアルコール (複) の沈殿を伊過により集め冷メタノールで洗い更に石油エーテルで洗つた。還流塩を 400ml の冷水 (0°C) 中に溶かしこの溶液を 400ml のダウエクス樹脂 [商標名：Dowex-50(H<sup>+</sup>)] 含有のコラムを通して通過させて直ちに脱イオン化した。溶離液と洗液とに對し無水エタノールを数回にわたり加えながら減圧濃縮し残留水を除いた。得られた結晶を冷エタノールの助けにより伊過し、伊液について再び同じ操作を施すことにより追加分の結晶を生成させた。かようにして約 55g の粗混合ニトロアルコール (複) を得た。この粗製品をエタノールから分別結晶法により分別した。溶解度の低いフラクション

は 1-デオキシ-1-ニトロ-L-マンニトール (融点 133 ~ 134°C) (18g) であり、溶解度の高いフラクションは 1-デオキシ-1-ニトロ-L-グルシトール (融点 104 ~ 106°C) (15g) であつた。

2N 水酸化ナトリウム (15ml) 中にとかされた 1-デオキシ-1-ニトロ-L-グルシトール (5g) の溶液を硫酸 (7.5ml) の攪拌中の水 (9ml) 溶液中の室温下に添加した。水 (200ml) で薄めてからコンゴ赤を指示薬として水酸化バリウム温溶液でこの溶液を中和し残留硫酸イオンを酢酸バリウム溶液で沈殿させた。硫酸バリウムを伊別し伊液をダウエクス-50 (H<sup>+</sup>) 樹脂に通して脱イオン化した。溶離液と洗液とを減圧濃縮してシロップとした。このシロップを数滴のエタノールで希釈して結晶化させた。得られたタ-ル-グルコースをエタノールの助けにより伊過した：収量 2.5g (融点 146 ~ 147°C)。

#### 例 2 (D-アロース)

水 100ml 中の 13g の L-アロノ-1,4-

ラクトン [ Austin and Humdles, JACS 56, 1152 (1934); Hudson et al., 同書 56, 1248 (1934) ] を水・塩混合物中で 0 度に冷却した。このラクトン溶液に対し少量の 2.5% ナトリウムアマルガムを加えることにより還元した。還元工程中に反応混合物に対し 20% 酸濃度を必要に応じて間欠的に加えることによりこの溶液を酸側 [ コンゴ赤 (pH 5) ] に保つた。この工程において反応混合物を激しく攪拌してアルカリ性帯域の局在を防止した。反応混合物から少量ずつの部分を周期的に取出して還元糖含有量を検した。最高量の還元糖の生成のために約 400 g の 2.5% ナトリウムアマルガムを要した。ナトリウムアマルガムを添加した後に水相をデカントーションして水銀を分け、沪過し攪拌下に熱エタノールを加えて最終濃度を 8.5% に達せしめた。沈殿した硫酸ナトリウムを沪別し沪液を減圧下 45 度以下で濃縮して約 50 ml に達せしめた。この沪液を活性炭のパッド ( pad ) へ注いでこのパッドを通過させてからフェノールフタレインを指示薬として水酸化バリ

ウムの 1/2 齡和溶液で滴定した。反応混合物を 10 容の無水の熱エタノール中へ注入して得られたパリウム L - アロネート ( このものは 9.3% エタノールに不溶である ) を沪過した。沪液を減圧下に蒸発して薄いシロップとなし結晶化させた。結晶を沪別し沪液と洗液とを濃縮して薄いシロップとなしこれをデシケーター内に貯えると追加分の D - L - アロースが得られた。収率約 70%。9.3% の熱エタノールから再結すると純結晶 ( 融点 128 ~ 129 度 ) ■ を生成した。

#### 例 3 ( D - L - フラクトース半水和物 )

##### (a) 1 - アオキシ - 1 - ジアゾ - ケト - L - フラクトーステトラアセテート

無水エーテル ( 200 ml ) 中の 14 g のテトラ - O - アセチル - L - アラビノイルクロリド [ Wolfrom and Thompson, J. Am. Chem. Soc. 63, 791 ( 1961 ) ] を無水エーテル ( 500 ml ) 中のジアゾメタン ( 4.2 g ) の溶液に対し徐々に加えた。生成溶液を室温に約 2 時間放置してから元の容積の約 1/3 となるまで濃縮した。この生成

物に対し冷却下に石油エーテルを加えることにより約 10 g ( 収率 65% ) の粗製品を生成した。無水エタノールからの再結により純化製品 ( 融点 9.3 ~ 9.4 度 ) が得られた。

(b) ケト - L - フラクトース ベンタアセテート  
1 - アオキシ - 1 - ジアゾ - ケト - L - フラクトース テトラアセテート ( 10 g ) 及び酢酸第二銅 ( 0.01 g ) の無水酢酸 ( 300 ml ) 中の溶液を 2 L 容フラスコ内で穏やかに加熱し、最初に生起した激しいガス発生が静まつた後に丁度沸点に達するようにした。減圧下に溶媒を蒸発除去し残渣の最終部分をエタノールと共に蒸留して除了した。得られたシロップを 1.5 ml のエタノールにとかして沪過し冷凍室内に一夜放置して結晶化させた。かのようにして 4 g の結晶 ( 融点 6.5 度 ) を得た。母液から得られたシロップを塩化亜鉛 ( 新たに融成させたもの ) ( 0.5 g ) を含む無水酢酸 ( 50 ml ) 中にとかし室温に一夜放置してから 50 度に 90 分間加熱した。冰水 ( 200 ml ) 中に注いで過剰の無水酢酸を加水分解して 2 時間攪

拌した。アセチル化糖を 200 ml のクロロホルムにより水から抽出した。クロロホルム溶液を水洗し無水硫酸ナトリウム上で乾燥し沪過してシロップとなるまで蒸発させた。このシロップを 10 ml のエタノールから結晶化させると追加分 ( 5 g ) の製品を生成した。

##### (c) D - L - フラクトース半水和物

細粉化されたケト - L - フラクトース ベンタアセテート ( 10 g ) を水酸化バリウム八水和物 ( 13 g ) の水溶液 ( 135 ml ) へ口上で添加した。この混合物をこの温度で約 30 分間攪拌するとこの攪拌時間内にすべてのベンタアセテートが溶解した。更に 90 分間この温度に放置した。水 ( 25 ml ) 中の酢酸 ( 3 g ) の溶液をバリウムイオンの大部分を有する沈殿へ加えた。残りのバリウムイオン沪過溶液が硫酸塩添加によりバリウムイオンの存在をもはや示さなくなるまで過剰量のアムペルライトカチオン交換樹脂 [ 商標名 : Amberlite IR-100 ( H<sup>+</sup> ) ] を該沪過溶液に加えて攪拌してバリウムイオン残分を除いた。樹脂を沪別

してから溶液をデュオライト陰イオン交換樹脂〔商標名：Duolite A-4(OH<sup>-</sup>)〕と共に攪拌してpH値を6.8から7.0に上昇させた。樹脂を除去してから50℃以下で溶液を減圧濃縮した。得られたシロップを冷凍温度でエタノールから結晶化させると約4gの製品を生成した。これを少量の水にとかし減圧蒸発し、シロップをエタノールにとかすとによりL-ラクトース半水和物（融点101～103℃）として結晶化させた。

#### 例4 (L-グロース)

##### (a) 2,4-O-ベンジリデン-6-デオキシ-6-ニトロ-D-グルシトール

無水メタノール（12ml）中のシロップ状の2,4-O-ベンジリデン-L-キシロース（53.7g）〔Fisher and Pilley, Ber. 24, 52(1891)〕の溶液及びニトロメタン（16.0ml）を無水メタノール（80.0ml）中の金属ナトリウム（10g）の溶液と共に22時間室温下に処理した。反応混合物をやや過剰の氷酢酸で酸性化し減圧濃縮した。水を加えてメタノールとニトロメタンとを除去し

-ニトロ-D-グルシトール（融点78～80℃）を与えた。乾燥酢酸エチルから再結すると軟い針状晶（融点81～83℃）及び固密なプリズム状結晶（融点89～91℃）が得られた。

##### (c) L-グルコースベンジルフェニルヒドラゾン

2,4-ベンジリデン-6-デオキシ-6-ニトロ-D-グルシトールのシロップ状物を1N水酸化ナトリウム（5.5ml）にとかした。この溶液を2.0mlの激しく攪拌された硫酸溶液（6.0w/w%）に対して滴下した。酸性溶液を水で擣めて過剰の炭酸バリウムで中和した。酢酸（4ml）を加え硫酸バリウムを汎別した。透明溶液をシロップとなるまで減圧濃縮しこのシロップを100mlの7.5%エタノールにとかした。このエタノール溶液を汎して約10gのL-ベンジル-フェニルヒドラゾンと処理した。この溶液を開放皿内で蒸発したがこの際に時々少量のメタノールを加えて結晶化を完結させた。この結晶を水洗し、次にエーテルで洗

更に減圧濃縮した。湿润した結晶塊と冷水（0℃）とを混合し汎過し冷水（0℃）で洗浄した。かようにして3.4g（収率50%）の粗2,4-O-ベンジリデン-6-ニトロ-D-グルシトール（融点178～181℃）を生成した；再結すると一ぞう純粹な製品（融点192～194℃）を与えた。

##### (b) 6-デオキシ-6-ニトロ-D-グルシトル

2,4-O-ベンジリデン-6-デオキシ-6-ニトロ-D-グルシトール（10g）と0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>（100ml）とを75～80℃で1時間加熱した。冷却後にこの溶液をエーテルで3回抽出してベンズアルデヒドを除去し過剰の炭酸バリウムで中和した。炭酸バリウムと硫酸バリウムとを遠心分離及び予備被覆汎過器を通して汎過によって除去した。透明液を減圧濃縮してシロップとなし塊状に数日間放置して結晶化させた。この生成物を少量のメタノールを含む酢酸エチルから再結すると5.6g（収率79%）の6-デオキシ-6

-ニトロ-D-グルシトール（融点78～80℃）を与えた。かようにして8.5g（収率67%）の粗L-グロースベンジルフェニルヒドラゾン（融点124～128℃）を生成した。これをクロロホルム（110ml）及びメタノール（15ml）の溶液から再結するとL-グロースベンジルフェニルヒドラゾンの無色結晶（融点130～131℃）を与えた。

##### (d) L-グロース

L-グロースベンジルフェニルヒドラゾンを水（100ml）及びベンズアルデヒド（7.5ml）と安息香酸（0.8g）とを含むエタノール（20ml）と共に3時間還流加熱した。冷却後にこの溶液をベンズアルデヒドベンジルフェニルヒドラゾンからアカンテーションによって分けエーテルで数回抽出してベンズアルデヒドと安息香酸とを除去した。この溶液を活性炭で脱色し減圧濃縮して無色のシロップ状物とするとシロップ状のL-グロース（3.4g）を生成した。

##### 例5 D-L-ガラクトース

##### (e) L-ガラクトノ-1,4-ラクトン

水(200ml)にとかされた21.6g(0.1モル)のナトリウムD-ガラクトロネート[Molten et al., J. Am. Chem. Soc., 61, 270 (1939); Pigman, J. Research Natl. Bur. Standards, 25, 301 (1940); Isbell et al., Ibid, 32, 77 (1944)]を500ml容フラスコに入れ水浴中で冷却した。これを攪拌しこれに對して冷却された新規調製の水素化ホウ素酸ナトリウム(0.5M)の水溶液(100ml過剰)を加えこの還元混合物を約5°Cで一夜放置した。これに25mlのカチオン交換樹脂[商標名: Amberlite I.R.-120(H<sup>+</sup>)]を加えて攪拌して未反応の水素化ホウ素酸ナトリウムを分解し、次に樹脂(250ml)含有コラムへ注入してこれを通過させた。溶離液と洗液とを減圧濃縮してシロップとした。このシロップへメタノールを加えこの混合物を減圧加温してホウ酸をホウ酸メチルとして除去した。この操作を2回くり返した。次に残留物を25mlのメチルセロソルブ(2-メトキシエタノール)と共に沸水浴上で2時間加熱した。混濁を呈し初

めるまでイソプロパノールを加えてからこの溶液にL-ガラクトノ-1,4-ラクトンの種結晶を加えた。L-ガラクトノ-1,4-ラクトンの生成晶を分離した。母液を濃縮してイソプロパノールを加えると追加分のラクトンの結晶を与えた。熱エタノールから再結すると収率90%で結晶状のL-ガラクトノ-1,4-ラクトン(融点154°C)を与えた。

#### (b) L-ガラクトース

細碎冰片(500g)、硫酸水素ナトリウム(115g)及びL-ガラクトノ-1,4-ラクトン(10g)の混合物を不鏽鋼製の刃を具えた高速ブレンダー(緊密に蓋を施す)の中で攪拌した。数秒間のブレンド操作の後に5mlナトリウムアマルガム鏡(260g)を徐々に添加して攪拌を15分間燃焼した。この時間のうちに温度が約30~35°Cにまで上昇した。得られた溶液をアカントーションにより水銀から分別し希薄水素化ナトリウム溶液でフェノールフタレンのわずかではあるが水溶性のピンク色が生ずるまで中和した。こ

の溶液を減圧濃縮して約100mlとしメタノール(5容)で処理した。沈積塩を分別し少量のメタノールで洗つて洗液を捨てた。汎液を減圧濃縮して約50mlとなし再びメタノール(5容)で処理した。沈積塩を再び汎別し約50mlとなるまで濃縮した後これを60mlの混合カチオン及びアニオン交換樹脂[Amberlite I.R.-120(H<sup>+</sup>)及びDuolite A-4(OH<sup>-</sup>)]を有するコラムへ通して脱イオン化した。溶離液と洗液とを合併し電導度計によりイオン性不純物の存否を検し、イオン性不純物不在となつたときに減圧濃縮して薄いシロップ状物とした。このシロップ状物を最少量のメタノールにとかし、混濁の生じ始めるまでイソプロパノールを加えた。得られた結晶を分別しメタノールで洗い、更に母液を濃縮しメタノールを加えて追加分の結晶を得、総収率約80%であつた。

L-ヘキソース類の甘味性を決定するための官能試験を行つた。その例示はD-グルコース、L-グルコース及びシュクロース(常用砂糖)によつた。即ちD-グルコースとシュクロースとの

夫々の濃縮水溶液の1mg/ml、10mg/ml及び100mg/mlを準備した。該溶液の夫々を3部分に分け3名の検査員のパネルにより試験したパネルの各検査員は3種濃度の各2種溶液の夫々について検したが各検査の後には口内を適宜に水ですすぎた。各検査員は各試料について0~3の等級を定めるように予め命ぜられており、0は甘味なし、3は甘味最高を示すようにした。検査員はD-グルコース又はシュクロースについてそれらの濃度を増すまで即ち100mg/mlを検するまでは等級2~3の実質的甘味度を得るに至らないという点で検査結果において3名共に一致していた。これらの同一検査員によりL-グルコース濃度100mg/mlの被検液の品味検査が同一方法で行われた。これらの検査員はL-グルコース溶液が甘いこと及びL-グルコースの100mg/ml溶液について実質的甘味度即ち等級2~3が得られたことにおいて3名共にそれらの検査結果が再び一致した。本発明によるその他のL-ヘキソースモノサツカライドについても同様の成績が得られた。即ち実

質的甘味度を得るに必要なL-ヘキソースの最少濃度は約100mg/mlである。

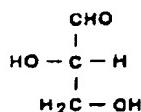
上例は本発明で使用されるL-ヘキソースモノサンカライドの製造に使用され得る諸方法の例示である。甘味料として本発明によるL-ヘキソースを製造するために使用されるその他の諸方法で得られた製品も使用され得ることは勿論であつてこれらは本発明の範囲内にある。本発明に従つて使用され得る他の2-アルドヘキソースであつて可食配合物調製のための甘味料にはL-アロースも包含される。L-アロースはL-リゴースとL-アルトロノン酸[Austin et al, J. Am. Chem. Soc., 56, 1155 (1934)]との中間物生成工程を経由してL-アラビノースから製造され得る。L-イドースはD-ダルコースから製造され得る(Meyer et al, Helv., 29, 152 (1946))。L-タロースはシニタルヘル及びライヒシュタイン[Stallhaar and Reichstein, Helv., 21, 5 (1938)]の方法に従つて製造され得る。他の甘味料として使用され得るL-ケトヘキソース

はL-タガトースを包含し、このものはアリトールのソルガースバクテリウムによる酸化発酵により得られるL-ソルガース及びL-ブクコースのアルカリ性での転位により製造され得る[Steiger et al, Helv., 18, 790 (1935)]。

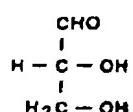
本発明によるL-ヘキソースモノサンカライドの製造に他の周知方法も又用いられる。これらに関する論議は炭水化物関係の化学文献に見出される。例えばヘキソース製造の一般法は炭素-炭素鍵の延長即ち対応ペントースからのヘキソース製造にもとづく。この一般法に従い例えばシアノハイドライド合成法(Kilian-Fischer method)、ニトロメタン合成法(Sowden-Fischer method)及びシアノメタン合成法であつてこれらのいずれも本発明によるヘキソースの製造に有用である。他の一般法には炭素-炭素鍵の短縮即ち対応ペントースからのヘキソース製造法が含まれる。一般法に従い例えばラフ(Ruff)分解法、ウォル(Wohl)分解法、ウイマン(Weeman)分解法、マクドナルド-フィンシア(MacDonald-Fischer)

分解法及びワイガント-ロウエンフェルト(Weygand-Lowenfeld)分解法がありこれらの夫々は本発明によるL-ヘキソースの製造に有用である。他の一般法は対応サンカライドの配位の変更を包含する。即ち例えばピリシン及びアルカリ配位法及びグリコール合成法が有用である。これらの方法に関する論議はピグマンの著書[W. Pigman, The Carbohydrates, pages 106~132 (Academic Press, New York, 1957)]及び該書中の引用文献に見出される。

既述の通り本明細書中での用語L-ヘキソースモノサンカライドは商業での標準的意味において用いられる。即ち添字'L'はロサノフにより修正されたフィンシア系の命名法に従うヘキソース構造の配位を表す。この系に従えばL-ヘキソースは下式:

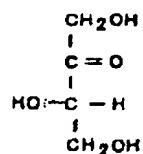


で示される基本構造のグリセローズがL-グリセルアルデヒドからシアノヒドリン合成法を順次に適用して誘導されて得られた化合物であると考えられる。これらの化合物は下式:



の基本構造のグリセローズ、D-グリセルアルデヒドから同様な反応により得られた配位上からは直接的に反対の像をなす化合物である。

同様にこの系に従うL-ケトヘキソースは下式:



の基本構造のL-ケトース、L-エリスルロース(L-スロイロース)から誘導される。

これらの化合物に関する論議はピグマンの著書

( W. Pigman, "The Carbohydrates", pages 21 ~ 29 ( Academic Press, New York, 1957 ) 及びそこに引用された諸文献中に見出される。 L - ヘキソース、特に L - グルコースの配位式は構造的にはブイシシア方式の開鎖式で示されているけれども L - ヘキソースは環式構造を持つものであつても同様に本発明の範囲内に含まれるとが理解されるべきこととは勿論であつて例えば L - 配位をもつピラノース又はフラノースも又可食配合物のための甘味料として有用である。

上文に論ぜられた通り L - ヘキソースモノサンカライドは甘く水溶性であり水溶液中で安定である。従つて使用者の口内で消費されるか又は少くとも接触するように企図されたすべての型の諸材料を甘くするために有用であつて該諸材料を本明細書中で一般に可食材料又は食料として示す。本発明に従つて甘くされる可食性食料の代表例は果実、野菜、シユース又はその他の果実又は野菜から作られた液状製品、肉製品、特に甘味液で普通に処理されたもの例えばベーコン及びハム、乳製

品例えばチョコレート入り酪農飲料、卵製品例えば卵酒、カスター、エンジエルフードミックス ( angel food mix )、サラダドレッシング、ピックルス及び調味料、アイスクリーム、シナベクト及び氷菓、アイスマilk 製品、マイカリイ製品、アイシング ( 糖衣 )、ジャム及びジャム入り食後果子、シロップ及びフレイバー、ケーキ及び混合練粉果子 ( pastry mixes )、飲料例えば炭酸入りソフトドリンク、フルーツエイド ( fruit aids )、ワイン、肥溝防止食、セキ止めシロップ及びその他の医薬製品例えばペースト剤、粉剤、泡泡剤及び歯齒保持用接着剤、口内洗浄剤及び類似の口腔用抗菌液、タバコ製品、ゴム製スタンプのための接着剤、包装袋、ラベル及び類似物である。

本発明による甘味料の使用に当り甘くすべき材料に対し所定の甘さの程度の達成に必要な量での甘味料を添加する。甘味料の使用濃度について何らの限定のないことは自明である。対象材料に適当な所定の甘さを達成させるという単純な事柄であるに過ぎない。更に本発明による甘味化合物

を用いて対象材料を甘くする技術は甘くすべき材料へ甘味料を単に添加するだけなので何の困難もない。材料に対し甘味料を直接添加するか又は先ず希釈剤で希釈してその容積を増してから材料へ添加する。必要なならば液状又は固状担体例えば水、グリコール、アンプン、ソルビトール、塩、クエン酸又は甘くされるべき材料と共にし得る他の無毒性物質を使用してもよい。

本発明は人が消費するための食料及び他の無毒性処方物について主として記述されたけれどもこれらの甘味組成物は他の動物例えば農場及び家庭内の諸動物が消費するために使用され得るとともに本発明の範囲内にあることは自明である。

本発明において甘味料の一例として L - ヘキソースモノサンカライドの使用について記述されたけれども該甘味料 ( 蔗 ) が常用の甘味料例えば少量のシナクロースと組合せて使用されてもよいことが理解されるべきである。